Über einige

Derivate des Monoäthylbenzols.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Max Schmiz

aus

Trier.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0147

Einleitung.

Das Äthylbenzol wurde Mitte der sechziger Jahre zuerst von Fittig und Tollens dargestellt. Als Ausgangsmaterial benutzten sie Monobrombenzol und Äthylhalogenverbindungen, auf welche sie Natrium einwirken liessen.[1] Sie wandten also die jetzt allgemein als Fittig's Synthese bezeichnete Methode an.

Friedel und Crafts stellten dann 1878 das Monoäthylbenzol zunächst durch Einwirkung von Benzol auf Jodäthyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid[2] dar. Diese unter dem Namen der Friedel und Craftsschen Synthese allgemein zur Darstellung von Benzolkohlenwasserstoffen anwendbare Reaktion war von grosser Bedeutung für das Studium der Äthylbenzole, welches bis dahin wegen der Schwierigkeit in den Besitz des nötigen Materials zu kommen,

[1]) Ann. 131, 310.
[2]) Ann. chem. (6) 1. 457.

wenig gefördert worden war. Eine weitere Darstellung des Äthylbenzols durch dieselben Chemiker war die Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.[1] Schliesslich zeigten Friedel und Crafts weiter, dass beim Erhitzen von Benzol mit Aluminiumchlorid auf 200° ebenfalls Äthylbenzol entsteht, wobei das Auftreten desselben schwieriger zu erklären ist.

Balsohn zeigte 1879, dass beim Einleiten von Äthylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol in Gegenwart von Chloraluminium ebenfalls Äthylbenzol entsteht.[2] Balsohn erhielt denselben Körper durch Erhitzen von Benzol mit Äther und Chlorzink auf 180°.[3]

Weidel und Ciamician wiesen 1880 die Gegenwart von Äthylbenzol im animalischen Theere nach und isolierten daraus den reinen Kohlenwasserstoff.[4] Endlich berichten Nölting und Palmar 1891 über das Vorkommen des Äthylbenzols im Steinkohlentheer und die Gewinnung des Körpers aus demselben.[5]

Sempotowsky[6] wand an Stelle des von Friedel & Crafts angegebenen Äthyljodid Äthylbromid an, welches er in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol einwirken liess; auf letztere

---

[1]) Ann. chem. phys. (6) 1, 527.
[2]) Bl. 31. 540.
[3]) Bl. 32. 680.
[4]) Ber. 13. 70.
[5]) Ber. 24. 1955.
[6]) Ber. 22. 2662.

Methode komme ich im experimentellen Teil meiner Arbeit zurück.

Tollens und Fittig[1] stellten durch Lösen des Äthylbenzols in gelind erwärmter, rauchender Schwefelsäure die erste Sulfonsäure dar. Chrustschow[2] erhielt durch Lösen von Äthylbenzol in rauchender Schwefelsäure ebenfalls hauptsächlich eine Sulfonsäure, als Nebenprodukt in sehr geringer Menge eine zweite Sulfonsäure. Die beiden Säuren trennte er durch die verschiedene Löslichkeit der Kaliumsalze.

Von den erwähnten Säuren wurden weder von Fittig und Tollens, noch von Crustschow Konstitutionsbestimmungen ausgeführt. 1889 wies dann Sempotowsky[3] nach, dass beim Einfliessen eines gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure in ein gleiches Volumen siedenden Äthyl-Benzols nur eine und zwar die p-Sulfonsäure entsteht.

Die erste und einzig bekannte Nitroäthylbenzolsulfonsäure wurde 1870 von Beilstein und Kuhlberg[4] durch Digerieren von Nitroäthylbenzol mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Die beiden Chemiker berichten nur über das von ihnen dargestellte Bariumsalz, während sie über die Darstellung der freien Säure nichts erwähnen. Die

---

[1]) Ann. 131. 310.
[2]) Ber, 7. 1165.
[3]) Ber. 22. 2663.
[4]) Ann. 156, 207.

Stellung, welche die Sulfogruppe zu der Nitrogruppe einnimmt, wurde nicht erforscht. —

Von einem Jodäthylbenzol, welches das Jodatom im aromatischen Kern des Äthylbenzols enthielt berichtet bis heute die Litteratur nichts. Das einzig bekannte Jodderivat ist das Dijodäthylbenzol (Styroljodid) $C_6H_5CHJCH_2J$, ein Additionsprodukt des Styrols, erhalten durch Eintröpfeln von Styrol in eine konzentrierte Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium und Fällen dieser Lösung mit Wasser.[1] Von Aminoäthylbenzolen sind die drei möglichen o-, p-, m-Aminoäthylbenzole[2] bekannt. Während das p-Aminoäthylbenzol ziemlich erforscht ist, sind über die o- und besonders über die m-Verbindung nur sehr wenige Angaben in der Litteratur verzeichnet. Über die Darstellung der o- und p-Aminoäthylbenzole liegen uns die Angaben von Pauksch[3] und Beilstein und Kuhlberg[4] vor, welche diese Verbindungen aus den Nitroäthylbenzolen darstellten. Im Laufe des experimentellen Teils komme ich eingehend hierauf zurück. — Über Bromaminoäthylbenzole ist bis jetzt nichts bekannt, ebensowenig über Bromnitroäthylbenzole. — Von Nitroaminoäthylbenzolen ist das Nitro-p-aminoäthylbenzol[5] bereits dargestellt, während die Nitro-o-Verbindung noch unbekannt ist.

---

[1]) Bl. 6. 295. 1866. Ibid. 7. 277. 1867.
[2]) Ann. 156. 209. Ber. 7. 527. Bl. (3) 11. 211.
[3]) Ber. 1884. 767.
[4]) Ann. 156. 208.
[5]) Ber. 17. 770.

Die Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, zerfällt in verschiedene, teilweise von einander unabhängige Teile. Zuerst kam es mir darauf an, die p-Äthylbenzolsulfonsäure zu nitrieren und die Stellung der Nitro-Gruppen festzusetzen.

Dann versuchte ich im Kern des Äthylbenzols ein Wasserstoffatom durch Jod zu ersetzen, dies geschah durch Ersatz einer Amidogruppe durch Jod einerseits und durch Einwirkung von Jod auf Äthylbenzol in Gegenwart von Quecksilberoxyd bezw. Jodsäure andererseits.

Weiter war es mir von Interesse, das o- und p-Amidoäthylbenzol zu bromieren und die Konstitution dieser neuen Verbindungen zu bestimmen.

Im Anschlusse hieran nitrierte ich dann die erhaltenen o- und p-Bromaminoäthylbenzole und erforschte auch von diesen Körpern die Stellung ihrer einzelnen Gruppen zu einander.

Schliesslich stellte ich das noch unbekannte Nitro-o-aminäthylbenzol dar und fixierte die Stellung der Nitrogruppe.

Ich schicke für jeden der untersuchten Körper diejenige Konstitutionsformel voraus, welche sich aus den später erfolgten Beobachtungen als richtig erwies.

Experimenteller Teil.

Darstellung des p-äthylbenzolsulfonsauren Bariums.

Ich stellte mir zunächst reines Mono-Äthylbenzol nach der Friedel & Craftsschen Synthese dar, doch wendete ich statt des bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Äthylchlorids, das höher siedende flüssige Äthylbromid an.[1])

Von Kahlbaum bezogenes Äthylbromid (Siedepunkt 40°) mischte ich, in einem Kolben mit Steigrohr, mit der berechneten Menge wasserfreien Benzols und gab dann zu dem Gemische sehr langsam in kleinen Portionen Aluminiumchlorid (15 %). Es fand sehr bald lebhafte Reaktion statt. Zwei Tage liess ich den Kolben in der Kälte stehen, dann erwärmte ich das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange, bis keine Gasentwicklung

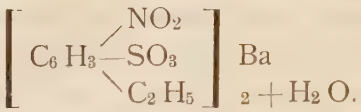
[1]) Ber. 22, 2662.

mehr stattfand, schüttelte die braune Flüssigkeit gehörig mit Wasser, um dieselbe zu reinigen, trennte die beiden Schichten durch den Scheidetrichter und entfernte darauf durch Erhitzen auf dem Wasserbade aus der öligen Flüssigkeit das nicht in Reaktion getretene Benzol. Den Kohlenwasserstoff trocknete ich über Chlorcalcium und fraktionierte denselben wiederholt. Der Hauptanteil des Monoäthylbenzols ging bei 135° über und stellte ein stark fluoreszierendes, hellgelbes Liquidum dar. Im Fraktionskolben zurück blieben höher siedende Anteile: Di- und Triäthylbenzole. Das erhaltene Monoäthylbenzol erhitzte ich nun bis zum Sieden und gab hierzu vorsichtig und in kleinen Anteilen ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure, jedesmal den Kolben schüttelnd, so lange bis sich die Schwefelsäure in dem siedenden Äthyl-Benzol gelöst hatte. Sempotowsky wies nach[1], dass bei der auf solche Weise dargestellten Sulfonsäure, keine Isomeren, sondern nur die p-Sulfonsäure allein, entsteht. Nach dem Erkalten der öligen Flüssigkeit löste ich dieselbe in Wasser und erhitzte dieselbe mit geschlämmtem Bariumkarbonat bis zum Sieden. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats schied sich aus der siedend heissen Lösung beim Erkalten das p-äthylbenzolsulfonsaure Barium ab[2]. Dasselbe stellte farblose, lange Nadeln dar.

---

[1]) Ber. 22, 2663.
[2]) Ann. 156, 207.

o-Nitro-p-äthylbenzolsulfonsaures Barium.[1]



Das auf obige Weise dargestellte p-äthylbenzolsulfonsaure Barium trocknete ich und trug dasselbe in heisse, rauchende Salpetersäure ein, worin es sich auflöste. Die Menge der angewandten Salpetersäure kommt nicht in Betracht, da keine Dinitroverbindung in diesem Falle entsteht. Die salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand dann aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung schieden sich schöne, perlmutterglänzende, weisse Blättchen des o-nitro-p-äthylbenzolsulfonsauren Bariums ab. Die Krystalle waren in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Wasser und heissem Alkohol.

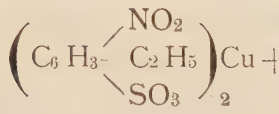
Analyse: 1,0335 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 160° 0,0290 H_2O; 1,0335 gr des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,4021 Ba SO_4 = 0,2360 Ba.

0,15025 lieferten 0,1711 CO_2 und 0,4287 H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
1. H_2O:	2,92 %	2,80 %
Ba	:22,94 „	22,85 „
C	:31,21 „	31,13 „
H	:16,26 „	15,95 „

[1]) cf. Constitution.

o-Nitro-p-äthylbenzolsulfonsaures Kupfer.

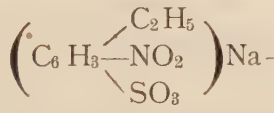


Dasselbe wurde aus dem Bariumsalze durch genaues Ausfällen des Bariums mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat dargestellt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung schieden sich grünliche, blumenkohlartige Krystalle aus, die an der Luft oder im Exsikkator bald weiss wurden. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1,4999 gr lufttrocknen Salzes verloren bei 170° 0,0970 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 6,33 %	6,48 %

o-Nitro-p-äthylbenzolsulfonsaures Natrium.



Das Salz wurde aus dem Bariumsalz durch Ausfällung des Bariums mit der berechneten Menge Natriumsulfat dargestellt. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich und krystallisiert aus der stark konzentrierten wässrigen Lösung in weissen, glänzenden Blättchen.

1,1101 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 140° 0,0921 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 6,64 %	6,57 %

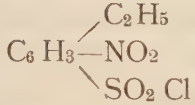
Die freie Säure $C_6H_3(C_2H_5)(NO_2)(SOH_3)$ darzustellen, gelang mir nicht. Die angestellten Versuche waren folgende:

1. Das Bariumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt, das Bariumsulfat abfiltriert und die citronengelbe Lösung auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Es resultierte eine dunkelbraune, schaumige Masse, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther löste. Ich löste daher die schaumige Masse in sehr wenig Alkohol und gab dazu viel Äther. Nach längerem Stehen hatten sich schmutzige braune Flocken abgeschieden, welche auf Thonplatten getrocknet, ein hellbraunes Pulver gaben. Die Ausbeute war minimal. Der Schmelzpunkt des Pulvers lag bei ca. 170. Eine Analyse gab kein stimmendes Resultat.

2. Genau so behandelte ich das Bleisalz mit demselben negativen Resultate.

3. Auch der Versuch, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zu fällen, und nach Abfiltrieren des Schwefelblei aus der Lösung einen reinen Körper zu erzielen, misslang wegen der Leichtlöslichkeit der Säure in Wasser und Alkohol und der Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln.

Das Sulfochlorid.

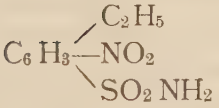


Das nitroäthylbenzolsulfonsaure Natrium wurde vollständig getrocknet, zerrieben und mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid in einem Porzellanmörser mit dem Pistill zusammengerieben. Nach kurzem Reiben verflüssigte sich die Masse nach einigen Minuten, und es schied sich ein Öl ab. Dieses wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert. Dann wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende, schwere, schwach gelbliche Öl im Vakuum von Ätherspuren befreit.

0,1570 ergaben 0,9150 Ag Cl = 0,2240 Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl: 14,26 %	14,08 %

Das Sulfamid.



Das vorstehend beschriebene Sulfochlorid wurde in Ammoniak gelöst, wobei sofort eine ausserordentlich lebhafte Reaktion eintrat und die Masse nach wenigen Minuten zu einem weissen Krystallbrei erstarrte. Dieser mit Äther ausgezogen, ergab beim Verdunsten des Äthers weisse Nadeln, die sich zu kreisrunden Büscheln vereinigten. Schmelz-

punkt 123_2.

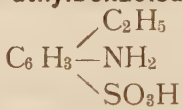
0,2218 gr gaben bei 23^0 und 759 mm 23,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N: 11,98 %	12,17 %

0,1501 ergaben 0,2198 CO_2 und 0,1110 H_2O.

C: 41,73 „	41,78 „
H: 4,35 „	4,15 „

o-Amido p-äthylbenzolsulfonsäure.[1]



100 gr o-nitro-p-äthylbenzolsulfonsaures Natrium, welches mir in grösseren Mengen nach meinen Angaben von der Firma Schuchardt-Görlitz geliefert wurde, löste ich in möglichst wenig Wasser und setzte zu dieser Lösung konzentriertes Ammoniak. In diese Flüssigkeit leitete ich zunächst zwei Tage, unter Erwärmen auf dem Dampfbade, Schwefelwasserstoffgas ein. Jedoch musste ich bald an einer herausgenommenen Probe konstatieren, dass die Reduktion noch nicht vollständig stattgefunden hatte, weshalb ich noch einen weitern Tag Schwefelwasserstoff einleitete. Jetzt war die Reduktion eine vollständige. Ich dampfte nun die dunkelrote Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, bis fast aller Schwefel sich ausgeschieden hatte, filtrierte von letzterem ab und dampfte das Filtrat bis zur Syrupkonsistenz ein.

[1]) cf. Constit.

Dieser Syrup wurde zunächst mehrere Wochen der Krystallisation überlassen, ohne dass sich Krystalle von amidoäthylbenzolsulfonsaurem Natrium abgeschieden hätten. Es waren nur in dem dunkelbraunen Syrup einige kleine, weisse, amorphe Körnchen sichtbar. Ich behandelte diesen Syrup mit konzentrierter Salzsäure und überliess diese Lösung einige Stunden der Krystallisation. Nach 3—4 Stunden hatten sich gelb gefärbte Nadeln abgeschieden. Diese löste ich in kochendem Wasser, kochte mehrmals mit Tierkohle auf und liess abermals krystallisieren. Ich erhielt nun ganz weisse schön ausgebildete Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigten. Die Ausbeute ist 50 % der theoretischen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol sehr wenig löslich, der Schmelzpunkt liegt weit über 300°.

0,1114 gr lieferten 0,1953 CO_2 und 0,0575 H_2O.

0,1500 gr ergaben bei 12° und 774 mm 9 ccm feuchten N.

N: 6,97 %	7,25 %.
Berechnet:	Gefunden:
C: 47,76 %	47,82 %
H: 5,47 „	5,60 „

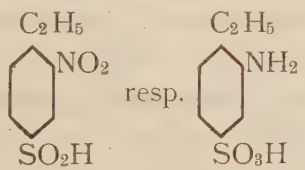
Was die Salze der Säure betrifft, so habe ich schon oben gezeigt, dass das Natriumsalz nicht krystallisiert zu erhalten ist, dasselbe gilt von andern Alkalisalzen. Selbst das Bariumsalz gelang mir nicht in Krystallform zu erhalten, sondern immer nur als einen rötlichbraunen amorphen Niederschlag; letzteres gilt auch für das Kupfersalz.

Bestimmung der Konstitution der Nitro- resp. der Amidoäthylbenzolsulfonsäure und ihrer Derivate.

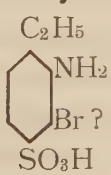
Den im vorhergehenden Teil beschriebenen Syrup, welchen ich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung des nitroäthylbenzolsulfonsaurem Natrium erhalten hatte, brachte ich in ein starkes Glasrohr und erhitzte dasselbe mit Salzsäure 2 Stunden im Schiesofen auf 180 °, wodurch sich die Sulfogruppe abspaltete. Nach dreistündigem Erhitzen liess ich die Röhre erkalten und nahm dieselbe aus dem Ofen. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer schwarzbraunen Masse, in der sich Krystalle abgelagert hatten. Der Inhalt der Röhre wurde in ein Becherglas gespült, stark alkalisch gemacht, in einen Kolben gegeben und zur Gewinnung der freien Base mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat zeigte zunächst eine milchige Färbung, später wurde es klarer, auf der Oberfläche des Destillates schwammen Öltropfen. Das Ganze versetzte ich mit konz. Salzsäure und dampfte zur Trockne ein. Das erhaltene salzsaure Amidoäthylbenzol wurde abermals mit überschüssigem Alkali versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers stellte die freie Base ein rötlich-braunes Öl dar. Dieses kochte ich mit etwas Essigsäureanhydrid wenige Sekunden, gab sehr wenig Wasser zu der Lösung, dampfte dann fast bis zur Trockne ein, wobei die Acetyl-

verbindung in bräunlichen Nadeln auskrystallisierte. Um ein reines Produkt zu erhalten, löste ich die Nadeln in Alkohol, kochte einigemale mit gereinigter Tierkohle auf, filtrierte, engte das Filtrat durch Verdampfen etwas ein und überliess der Krystallisation. Die so erhaltenen jetzt vollständig weissen Nadeln, welche sich zu kreisrunden Büscheln vereinigten, zeigten den konstanten Schmelzpunkt 111°. Pauksch giebt für das von ihm zuerst dargestellte Acetyl-o-amidoäthylbenzol den Schmelzpunkt 110—112° an[1], es lag mir also die o-Verbindung vor. Hierdurch habe ich gezeigt, dass in der Amidoäthylbenzolsulfonsäure die Amidogruppe zur Äthylgruppe in ortho-Stellung tritt und da ich die Amidoäthylbenzolsulfonsäure aus der Nitroäthylbenzolsulfonsäure dargestellt habe, so ist für diese dasselbe bewiesen.

Die Konstitution ist folgende:



Brom-o-amido-p-äthylbenzolsulfonsäure.



I.

Zu der siedend heissen Lösung der Amidoäthylbenzolsulfonsäure setzte ich nach und nach die

[1]) Ber. 17. 768.

für ein Molekül Brom berechnete Menge des letzteren. Die Farbe des Broms verschwand sofort und die Lösung färbte sich blau. Nach längerem Stehen setzte sich die Säure als sandiger Niederschlag ab; es wurde von demselben abfiltriert und der auf dem Filter bleibende Rückstand in kochendem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten sehr kleine gelblich weisse Nadeln abschieden. Die Ausbeute war sehr minimal und genügte gerade für eine Brombestimmung. Der Schmelzpunkt liegt weit über 300°.

0,0752 gr gaben 0,0504 AgBr = 0,0214 Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br 28,57 %.	28,45 %.

II.

Ungleich ergiebiger ist die folgende Methode:

Ich löste die Ämidoäthylbenzolsulfonsäure in Natronlauge, ebenso Brom in Natronlauge und setzte die zweite Lösung der ersteren zu. Die Lösung wurde sofort blau, nach kurzem Stehen hatte sich ein sandiger Niederschlag abgeschieden, der in kochendem Wasser gelöst und mehrmals mit Tierkohle aufgekocht wurde. Aus der siedenden wässrigen Lösung schieden sich nach dem Erkalten weisse, sehr kleine, feine, kreuzförmig gelagerte Nädelchen ab. Die stark silberglänzende Säure ist unlöslich in Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Die Ausbeute war eine gute.

0,1213 gr gaben bei 769 mm und 16° C. 5,2 ccm feuchten Stickstoff.

0,1499 gr gaben 0,1002 Ag Br 0,0426 Br.

Berechnet:	Gefunden:
N: 5,00 %	5,05 %
Br: 28,57 „	28,41 „

Auf die Erforschung der Stellung des Broms musste ich verzichten, weil eine durch Abspaltung der Amidogruppe entstehende Bromäthylbenzol-p-sulfonsäure bis jetzt nicht bekannt ist.

Darstellung von o- und p-Acetylamino-äthylbenzol als Ausgangsmaterial für die folgenden Verbindungen.

Zur Darstellung dieser Körper wählte ich die Methode von Pauksch[1]).

Reines Äthylbenzol übergoss ich allmälig unter guter Kühlung mit einem Gemisch aus 2 Volumen rauchender und 1 Volumen roher Salpetersäure.

Nach erfolgter Lösung fällte ich mit Wasser, wodurch sich ein Öl abschied. Das ausgewaschene Nitroäthylbenzol fraktionierte ich und fing die bei 226—251° übergehenden aus p- und o-Nitroäthylbenzol bestehenden Anteile auf[2]. Dieses Gemenge behandelte ich mit Zinn und Salzsäure und erhielt o- und p-Amidoäthylbenzol[3], welches ich mit Essigsäureanhydrid kochte, um die Acetylverbindungen zu erhalten und so die Isomeren von einander zu

[1]) Ber. 17, 767.
[2]) Ann. 156, 206.
[3]) Ber. 17, 767.

rennen. Das erhaltene o- und p-Acetylaminoäthylbenzol brachte ich in einen geräumigen Glaskolben, gab sehr viel Wasser dazu und leitete durch diese Mischung einen Dampfstrom, wobei die Flüssigkeit sich milchig trübte. Ich unterbrach jetzt die Operation, liess die noch ungelöste Acetverbindung am Boden des Kolbens sich absetzen und goss die darüber stehende Flüssigkeit ab. Beim Erkalten schieden sich kleine weisse Blättchen ab. Diese wurden durch Umkrystallisieren vollkommen rein erhalten und zeigten den konstanten Schmelzpunkt 94°,[1] welchen Pauksch für die p-Verbindung angiebt. Die im Kolben zurückgebliebene ungelöste Acetverbindung behandelte ich auf gleiche Weise mit sehr grossen Mengen Wassers solange, bis alle durch das Acetylieren entstandenen Zersetzungsprodukte sich als schwarzbraune Massen abgeschieden hatten. Nach dem Abfiltrieren derselben schieden sich aus der Lösung filzartige Nadeln, die durch Umkrystallisieren rein erhalten wurden und den Schmelzpunkt 111° zeigten[1]. Dies ist der Schmelzpunkt der o-Verbindung. Die Ausbeute ist gut. Da die oben beschriebene Darstellung mehrere Wochen in Anspruch nahm, ich andererseits aber grössere Mengen dieser Präparate brauchte, so hatte Herr Dr. Fromm in Firma Dr. Brunnengräber die Freundlichkeit, mir weiteres Material darzustellen und zwar nach der angegebenen Vorschrift.

[1]) Ber. 17. 2801.

p-Jodäthylbenzol.

I. p-Acetylamidoäthylbenzol kochte ich mehrere Stunden am Rückflusskühler unter freier Flamme mit alkoholischer Kalilauge, um die Acetylgruppe abzuspalten. Dann destillierte ich vorsichtig den Alkohol ab, nahm den Rückstand mit Wasser auf, schüttelte mit Äther aus, verdampfte letztere und erhielt die Base als ein hellbraunes Öl. Dieses löste ich in konzentrierter Salzsäure, verdünnte mit Wasser und setzte unter Eiskühlung und fortwährendem Umrühren die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst, zu. Von dem sehr wenigen sich als Zersetzungsprodukt abscheidenden dunkelbraunen Öl wurde abfiltriert und die hellgelbe, klare Diazoverbindung mit der berechneten Menge in Wasser gelösten Jodkalium versetzt. Unter sehr lebhafter Reaktion schied sich sofort ein dunkelrotes Öl ab. Die ganze Flüssigkeit erhitzte ich so lange gelinde auf dem Wasserbade bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Das Öl wurde dann mit Äther extrahiert, mit Kalilauge zur Bindung des freien Jods geschüttelt und der ätherische Auszug verdunstet. Das zurückbleibende Öl wurde im Fraktionskölbchen über festem Kalihydrat, um Spuren von Jod zu binden, destilliert. Das Thermometer

stieg langsam auf 140°, wo wenig überdestillierte, dann aber sehr schnell auf 226°. Zwischen 226—230° destillierte ein fast farbloses Öl, welches nach nochmaliger vorsichtiger Fraktion fast konstant bei 228° überging. Das Öl stellte eine sehr schwere, stark anisartig riechende, an der Luft etwas gelblich werdende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute war etwa 50 % der theoretischen.

0,2347 gr gaben 0,2360 Ag J = 0,1276 Jod.

Berechnet:	Gefunden:
J 54,70 %	J 54,44 %.

II. Darstellung.

25,4 gr Jod wurden zu 10,5 gr Äthylbenzol gegeben, welche sich in einem Kölbchen befanden. Nachdem das Jod sich teilweise gelöst hatte, wurde in kleinen Portionen im ganzen 10,5 gr Quecksilberoxyd zugesetzt, wobei ein Erwärmen des Gefässes nicht wahrzunehmen war. Ich liess nun 24 Stunden stehen und erhitzte dann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 24 Stunden und liess wieder einen Tag stehen.

Der Inhalt des Kölbchens wurde mit Äther geschüttelt, mit Kalilauge darauf das freie Jod gebunden, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl über Kalyhydrat im Kölbchen fraktioniert. Der grösste Teil des Kolbeninhaltes destillierte bei 135° und war unangegriffenes Äthylbenzol. Dann stieg das Thermometer sofort auf 226—230°, wo der Rest des Kolbeninhaltes destillierte. Bei nochmaligem

Fraktionieren ging alles bei 228° über. Die Ausbeute war sehr schlecht, etwa 1 gr. Dieselbe wird besser, wenn man statt Quecksilberoxyd Jodsäure anwendet, sonst ist der Vorgang der gleiche, aber auch im letzteren Falle ist der I. Methode jedenfalls der besseren Ausbeute wegen der Vorzug zu geben.

Da der Siedepunkt des auf die II. Art dargestellten Jodäthylbenzols derselbe wie bei Nr. I ist, so ist wohl anzunehmen, dass auch im II. Falle das Jod die p-Stellung zur Äthylgruppe eingenommen hat.

0,1173 gr gaben 0,1179 Ag J = 0,0637 J.

Berechnet:	Gefunden:
J : 54,70 %	54,46 %.

Phenyläthyljodidchlorid.

$C_6H_4C_2H_5JCl_2$.

Ich löste das p-Jodäthylbenzol in viel Chloroform und leitete in diese gut gekühlte Lösung einen trocknen Chlorstrom, bis letzteres nicht mehr absorbiert wurde, wobei folgende Umsetzung stattfindet:

$$C_6H_4C_2H_5J + Cl_2 = C_6H_4C_2H_5JCl_2.$$

Das Chloroform liess ich an der Luft verdampfen. Es schieden sich sehr schöne lange, hellgelbe Nadeln ab, die mit Chloroform abgewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurden. Das Präparat zersetzt sich bei 85° unter Freiwerden von Chlor.

0,1514 gr gaben 0,2600 AgJ + AgCl.

Nach Erhitzen im Chlorstrome ergab sich aus der Gewichtsabnahme des Roseschen Tiegels und unter Berücksichtigung der Differenz des Molekulargewichts des Jod- und Chlorsilbers für J = 0,06341 entsprechend 0,1173 Ag J und 0,1427 Ag Cl entsprechend 0,03542 Cl.

Berechnet:	Gefunden:
J 44,91 %.	41,78 %.
Cl 23,43 „	23,29 „

Jodosoäthylbenzo.

$C_6H_4C_2H_5JO$.

Das Äthylphenyljodidchlorid wurde im Mörser mit verdünnter Natronlauge zusammengerieben und einen Tag stehen gelassen. Ein Sauerstoffatom hatte zwei Chloratome ersetzt nach der Formel:

$$C_6H_4C_2H_5JCl_2 + H_2O = C_6H_4C_2H_5JO + 2HCl.$$

Ich filtrierte von dem Jodosoäthylbenzol ab, wusch so lange mit destilliertem Wasser nach, als noch mit Silbernitrat eine Chlorreaktion nachzuweisen war und trocknete dann zwischen zwei Thonplatten. So stellte das Präparat ein amorphes, hellbraunes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen auf 206 bis 208° zersetzte.

0,1067 gr gaben 0,1010 Ag J = 0,05457 J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 51,20 %.	51,07 %.

Jodoäthylbenzol.

$C_6H_4C_2H_5JO_2$.

Jodosoäthylbenzol versetzte ich in einem Kölbchen mit so viel Wasser, dass ein dünner Brei entstand. In diesen leitete ich so lange einen Dampfstrom ein bis kein Jodäthylbenzol mehr mit den Wasserdämpfen überging und alles Jodosoäthylbenzol sich gelöst hatte. Ein Molekül der Jodosoverbindung oxydiert hierbei ein zweites zu der Jodoverbindung, während das erstere zur Jodverbindung reduziert wird nach der Formel:

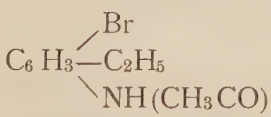
$$2\,C_6H_4C_2H_5J=O = C_6H_4C_2H_5JO_2 + C_6H_4C_2H_5J.$$

Ich dampfte dann den Inhalt des Kölbchens auf dem Dampfbade ein und überliess der Krystallisation. Der Körper stellte kleine glänzende, weisse Blättchen dar. Beim Erhitzen auf 198° explodierte der Körper sehr heftig unter Entwicklung weisser Dämpfe.

0,1264 gr gaben 0,1123 Ag J = 0,06068 J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 48,10 %	48,00 %

Acetyl-m-brom-o-amidoäthylbenzol[1].



Acetyl-o-amidoäthylbenzol wurde in Eisessig gelöst und unter guter Abkühlung tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt. Mehrere

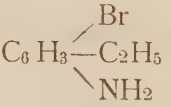
[1]) cf. Konstitution.

Versuche ergaben, dass die angewandte Menge Brom belanglos ist, da immer nur Monobromprodukte entstehen. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann in Eiswasser gestellt und mit nicht zu viel eiskaltem Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten ist die ganze Masse zu einem dicken, vollständig weissen Krystallbrei erstarrt, der aus heissem Wasser krystallisiert wurde und dann sehr feine, sehr lange, seidenglänzende Nadeln darstellte. Der Körper ist löslich in Äther und scheidet sich nach Verdunsten des Äthers aus diesem in Nadeln ab, die sich zu schönen Krystalldrusen vereinigen. Schmelzpunkt 103°.

0,1948 gaben bei 762 mm und 15° C. 9,8 ccm N.
0,1438 gaben 0,0110 Ag Br = 0,00476 Br.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,80 %	5,90 %
Br = 33,05 „	33,18 „

m-Brom-o-amidoäthylbenzol.



Acetyl-m-brom-o-amidoäthylbenzol wurde mit konzentrierter Salzsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, um die Äthylgruppe abzuspalten.

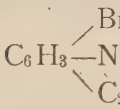
Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze erhält man leicht die Base durch Lösung in Wasser und Zusatz von Natronlauge, dann Extrahieren mit Äther

und Abdestillieren desselben. Die Base stellte ein gelbliches Öl dar, das aber schon nach wenigen Stunden an der Luft stehend sich dunkelbraun färbte. Beim Fraktionieren destillierte bei 204—206° der Hauptanteil unter teilweiser Zersetzung. Das Öl erstarrte auch nach tagelangem Stehen in Kältemischung im Vakuum nicht.

0,1170 gr gaben 0,0109 Ag. Br. = 0,004637 Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 40,00 %	39,61 %

Das salzsaure Salz.

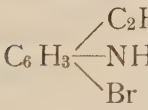


Bromaminoäthylbenzol wurde mit Salzsäure behandelt, die bräunlich gefärbte Lösung mit Tierkohle entfärbt, auf dem Wasserbade etwas eingeengt und der Krystallisation überlassen. Das Salz schied sich in kleinen büschelförmigen Nadeln ab, die nach kurzem Liegen an der Luft sich rötlich färbten. Das Salz krystallisiert ohne Wasser.

1,3052 gr gaben 0,0800 Ag Cl = 0,01969 Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,00 %	14,91 %.

Das salpetersaure Salz.



Dieses Salz erhielt ich durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Base. Ich krystallisierte aus kochendem Wasser um und erhielt lange, spiessförmige Nadeln, anfangs farblos, nach dem Liegen an der Luft sich aber rötend ohne Krystallwasser.

0,1002 gaben bei 753 mm und 20° C. 9,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,64 %.	10,73 %.

Das schwefelsaure Salz.

$$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\Br\\NH_2\end{cases}H_2SO_4 + H_2O$$

Das Salz entsteht durch Versetzen der Base mit verdünnter heisser Schwefelsäure und krystallisiert beim Erkalten in kleinen weissen Blättchen, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Das Salz rötet sich beim Liegen an der Luft und enthält ein Molekül Krystallwasser.

1,5809 gr verlieren unter Schwefelsäure getrocknet 0,0088 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 5,67 %.	5,41 %.

0,1991 gr gaben 0,1432 $BaSO_4$ = 0,020148 S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,12 %.	10,01 %.

Derivate des m-Brom-o-amidoäthylbenzols.

Brombenzoylamidoäthylbenzol.

$C_6H_5C_2H_5BrNH(C_7H_5O)$.

Bromamidoäthylbenzol wurde mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis alle Salzsäure entwichen war.

Das Reaktionsprodukt erstarrte in Eismischung. Es wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und stellte sehr schöne, glänzend weisse, lange Nadeln dar.

Der Schmelzpunkt liegt bei 97°.

0,1318 gr gaben bei 765 mm und 24° C. 5,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,60 %	4,62 %

Brommonophenäthylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_3C_2H_5Br.\end{cases}$$

Salzsaures Bromamidoäthylbenzol wurde in heissem Wasser gelöst und dazu eine wässrige, konzentrierte Lösung von cyansaurem Kali gegeben. Es trat beim Zugiessen sofort lebhafte Reaktion und Gasentwicklung ein, auch trübte sich die Flüssigkeit milchig. Nach kurzem Stehen in Eiswasser hatten sich Flocken abgeschieden, welche aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert wurden, sich aber auch

diesmal nur in Flocken abschieden. Aus Äther, worin der Harnstoff sehr wenig löslich, schieden sich sehr kleine, feine Nädelchen aus. Der Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 100°.

1,016 gr gaben bei 755 mm und 21° C. 10,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,52 %	11,68 %.

Bromdiphenäthylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}/NHC_6H_3C_2H_5Br\\ \backslash NHC_6H_3C_2H_5Br.\end{matrix}$$

Bromamidoäthylbenzol wurde mit überschüssigem, in Toluidin gelöstem Phosgen behandelt und diese Lösung in Eiswasser gestellt, wobei sofort Erstarrung eintrat. Die Krystallmasse wurde mit heissem Wasser abgewaschen und dann mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Weisse, sehr kleine, verästelte Nädelchen. Schmelzpunkt 183°.

0,0984 gr gaben bei 761 mm und 24° 5,90 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,57 %	6,62 %.

Brommonophenäthylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash NHC_6H_3C_2H_5Br\end{matrix}$$

Zu einer konzentrierten Lösung von Kaliumrhodanat gab ich in sehr wenig Wasser gelöstes

salzsaures Bromamidoäthylbenzol und brachte diese Lösung in Kältemischung. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei. Diesen behandelte ich mit kochendem Wasser, aus welchem sich beim Erkalten lange weisse Nadeln absetzten, die aber schon nach kürzester Zeit an der Luft sich rötlich zu färben anfingen. Schmelzpunkt 122°.

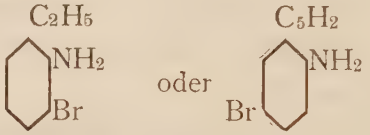
0,1116 gr gaben bei 759 mm und 23° 10,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,81 %	10,89 %

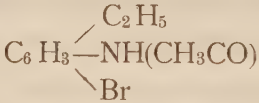
Bestimmung der Konstitution des Brom-o-amidoäthylbenzol und seiner Derivate.

Brom-o-amidoäthylbenzol wurde in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung desselben salpetrige Säure eingeleitet, dann kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten war lebhafter Aldehydgeruch bemerkbar, auch wurde mit Fuchsin eine Aldehydreaktion erhalten. Der Alkohol und das Aldehyd wurden vorsichtig abdestilliert und das zurückbleibende Bromäthylbenzol mit einer Mischung von zwei Teilen Kalibichromat und 3 Teilen Schwefelsäure in drei Teilen Wasser gelöst, im Kölbchen am Rückflusskühler drei Tage und Nächte gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich die gebildete Säure abgeschieden. Es wurde von derselben abfiltriert, die Säure mit Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt der

Säure lag bei 155°, es konnte also nur eine m-Brombenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 155° vorliegen. Hiermit hatte ich also bewiesen, dass beim Bromieren des o-Amidoäthylbenzols das Brom die m-Stellung zum Äthyl einnimmt. Die Stellung ist also folgende:



Acetyl-m-brom-p-amidoäthylbenzol.[1]



Acetyl-p-amidoäthylbenzol wurde in Eisessig gelöst, dazu unter Kältemischung Brom gegeben. Wird diese braunrothe Lösung sofort in kaltes Wasser eingetragen, so scheidet sich auf der Oberfläche ein hellgelbes Öl ab, das nach 24stündigem Stehen sich in weissen Nadeln absetzt. Lässt man aber die Lösung von Bromacetylamidoäthylbenzol in Eisessig einen Tag bei Zimmertemperatur stehen und trägt dann erst in eiskaltem Wasser ein, so scheidet sich kein Öl ab und die ganze Masse erstarrt nach etwa 10 Minuten zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es schieden

[1]) cf. Konstitution.

sich zollange, sehr dünne seidenglänzende Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 82°.

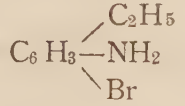
0,2000 gr geben bei 760 mm und 22° 10,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,80 %	5,86 %

0,1441 gr geben 0,0112 Ag Br = 0,00477 Br.

Br = 33,05 %	33,10 %

m-Brom-p-amidoäthylbenzol.



Die Acetylgruppe des Acetyl-m-brom-p-amidoäthylbenzols wurde mit Salzsäure abgespalten, das erhaltene Produkt alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen derselben die Base fraktioniert. Bei 210—212° destillierte ein hellgelbes, an der Luft nach mehrtägigem Stehen braun werdendes, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl.

0,1199 gr gaben 0,0113 Ag Br = 0,004808 Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 40,00 %	40,10 %

Das salzsaure Salz

$C_6H_3C_2H_5NH_2BrHCl$

krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln, wird an der Luft rötlich und enthält kein Krystallwasser.

0,1221 gr gaben 0,0743 Ag Cl = 0,01820 Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,00 %	14,91 %

Das salpetersaure Salz

$C_6H_3C_2H_5NH_2BrHNO_3$

krystallisiert in langen Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, ohne Krystallwasser, wird an der Luft rötlich.

0,1010 gr gaben bei 755 mm und 21° 9,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,64 %	10,78 %.

Derivate des m-Brom-p-amidoäthylbenzols.

Brombenzoylamidoäthylbenzol.

$C_6H_3C_2H_5BrNH(C_7H_5O)$.

Bromamidoäthylbenzol wurde auf dem Wasserbade mit Benzolchlorid erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Das erhaltene Produkt wurde in Eis gekühlt, worin dasselbe sofort erstarrt. Dann wurde aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Prachtvolle, silberglänzende, weisse Nadeln, stark nach Benzoësäure riechend. Schmelzpunkt 130°.

0,0927 gr gaben bei 767 mm und 24° 3,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,60 %	4,76 %

Brommonophenäthylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_3C_2H_5Br\end{cases}$$

Derselbe wurde durch Einwirkung einer konzentrierten Lösung cyansauren Kalis auf das salzsaure Bromamidoäthylbenzol dargestellt. Das Reaktionsprodukt erstarrt in Eis.

Aus Wasser umkrystallisiert erhielt ich keine ausgesprochene Krystallform. Aus Äther scheiden sich sehr kleine Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°.

0,1468 gr gaben bei 769 mm und 22° 15 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,52 %	N = 11,70 %

Bromdiphenäthylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NHC_6H_3C_2H_5Br\\NHC_6H_3C_2H_5Br.\end{cases}$$

Dieser Harnstoff wurde durch Einwirkung von Phosgen auf Bromamidoäthylbenzol dargestellt. Die Lösung erstarrte in Eiswasser, wurde mit siedendem

Wasser abgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Weisse, kleine Nadeln. Schmelzpunkt 195°.

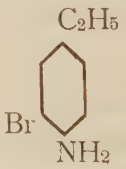
0,1266 gr gaben bei 763 mm und 23° 7,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,57 %	6,68 %.

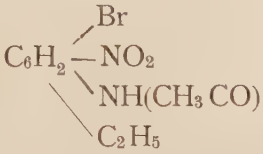
Konstitutionsbestimmung des Brom-p-amidoäthylbenzols und seiner Derivate.

Brom-p-amidoäthylbenzol wurde in alkoholischer Lösung diazotiert, die Lösung kurze Zeit aufgekocht, der Alkohol und das Aldehyd abdestilliert und die Base mit verdünnter Salpetersäure drei Tage gekocht und so zu Brombenzoësäure oxydiert. Die Säure wurde mit Wasser gereinigt, in Natriumkarbonat gelöst, mit Salzsäure gefällt und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 153—154°.

Die reine m-Brombenzoësäure hat den Schmelzpunkt 155°. Es war also bewiesen, dass auch beim Bromieren des p-Amidoäthylbenzols das Brom in die Metastellung zur Äthylgruppe tritt. Also:



Acetyl-m-brom-m-nitro-o-amidoäthyl-benzol[1].



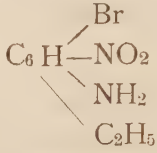
Acetyl-m-brom-o-amidoäthylbenzol, welches vollständig trocken war, wurde in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen und dieses Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nun wurde die Lösung in Eismischung gestellt mit eiskaltem Wasser behandelt und in der Kälte zwei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich gelbe Flocken und teilweise auch ein gelbes Öl abgeschieden, die Flocken wurden abfiltriert und aus sehr verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es waren sehr kleine gelbrote Nadeln. Das Öl wurde in Eisessig gelöst, mit Eiswasser gefällt und die nach längerem Stehen ausfallenden Flocken wie oben umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

0,1732 gr gaben bei 766 mm und 24° 15,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,72 %	9,92 %.

[1]) cf. Konstitution.

m-Brom-m-nitro-amidoäthylbenzol.



Acetyl-m-brom-m-nitro-o-amidoäthylbenzol wurde in einem Kölbchen unter freier Flamme vier Stunden zur Abspaltung der Acetylgruppe mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Die stark salzsaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt, dann mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des in Kältemischung stehenden Äthers hatte sich ein hellgelbes Öl abgeschieden, welches in Eisessig gelöst wurde; mit Wasser gefällt fielen nach mehreren Stunden Stehens orange-farbene Flocken aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden und mikroskopisch kleine orangerothe Nadeln darstellten.

Der Schmelzpunkt ist 104°.

0,0899 gr gaben bei 755 mm und 21° 9,2 ccm Stickstoff.

0,1111 gaben 0,0804 Ag Br = 0,03615 Br.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,43 %	11,67 %
Br = 32,65 „	32,54 „ .

Konstitutionsbestimmung des m-Brom-nitro-o-amidoäthylbenzols.

Zur Absprengung der Amidogruppe diazotierte ich m-Bromnitro-o-amidoäthylbenzol mit salpetriger

Säure, destillierte den Alkohol, worin der Körper gelöst war, samt dem entstandenen Aldehyd ab und oxydierte das Bromnitroäthylbenzol, welches ich in eine starke Glasröhre gebracht hatte, mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1,5 und 2 Volumen Wasser) im Schiessofen bei einer Temperatur von 130° zwei Tage lang. Um ein Springen der Rohre zu vermeiden waren dieselben nur etwa zu ein Drittel gefüllt. Nach dem Erkalten und Öffnen der Röhren, wobei starker Druck constatirt wurde, zeigte der Inhalt kleine Krystalle, welche in der Salpetersäure herumschwammen. Ich filtrierte diese Krystalle ab, behandelte dieselben mit heisser Sodalösung, fällte die Lösung des gebildeten Natronsalzes durch Salzsäure und krystallisierte die abgeschiedene Säure aus kochendem Wasser. Der Schmelzpunkt lag bei 161°, dies ist der Schmelzpunkt der m-Brom-m-nitrobenzoësäure und zwar der 3-Brom-5-Nitrobenzoësäure. Ich hatte von dem Oxydationsprodukt soviel bekommen, dass ich eine Analyse davon machen konnte.

0,1949 gr gaben bei 762 mm und temp. 25° 10,00 ccm feuchten Stickstoff.

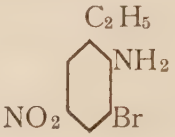
Berechnet für die Nitrobrombenzoësäure.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,73 %	5,69 %

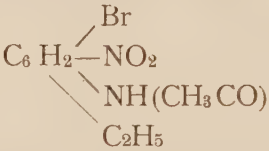
Ich habe also hierdurch den Nachweis gebracht, dass beim Nitrieren des m-Brom-o-amidoäthylbenzols

die Nitrogruppe zur Äthylgruppe in meta-Stellung tritt und zwar in 5-Stellung.

Also:



Acetyl-m-brom-m-nitro-p-amidoäthylbenzol[1].

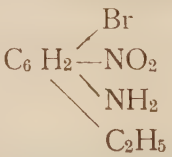


Die Darstellung desselben war genau dieselbe wie beim Acetyl-m-brom-m-nitro-o-amido-äthylbenzol. Der Körper stellte gelbrote, mikroskopische Nadeln dar. Der Schmelzpunkt liegt genau bei 170°.

0,1356 gr gaben bei 763 mm und 26° 11,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,72 %	9,77 %.

m-Brom-m-nitro-p-amidoäthylbenzol.[1]



Die Absprengung der Acetylgruppe des Acetyl-m-Brom-m-nitro-p-amidoäthylbenzols geschah genau

[1]) cf. Konstitution.

so, wie im vorhergehenden bei der o-Verbindung angegeben, auch verlief der übrige Prozess entsprechend.

Orangerote sehr kleine Nädelchen. Schmelzpunkt bei 90^0.

0,1001 gr gaben bei 765 mm und 24^0 10,2 ccm feuchten N.

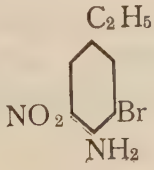
Berechnet:	Gefunden:
N = 11,43 %	11,49 %

0,1200 gr gaben 0,0901 Ag Br = 0,0390 Br.

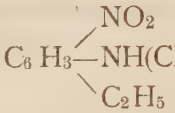
Berechnet:	Gefunden:
Br = 32,65 %	32,50 %.

Konstitutionsbestimmung des m-Brom-nitro-p-amido-äthylbenzols.

Der Prozess verlief in jeder Hinsicht dem bei der Konstitutionsbestimmung des m-Brom-m-nitro-o-amidoäthylbenzols angegebenen analog. Die erhaltene Bromnitrobenzoësäure zeigte den Schmelzpunkt 161, war also die 3-Brom-5-Nitrobenzoësäure. Der Beweis ist also erbracht, dass auch beim Nitrieren des m-Brom-p-amidoäthylbenzols die Nitrogruppe die meta-Stellung zum Äthyl einnimmt und zwar zu diesem in 5-Stellung tritt. Die Konstitutionsformel wäre demnach:



Acetyl-m-Nitro-o-aminoäthylbenzol[1].

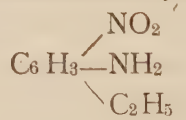


Acetyl-o-aminoäthylbenzol wurde in wenig Eisessig gelöst, in Kältemischung gestellt und zu dieser Lösung aus dem Tropftrichter in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure langsam zugegeben. Ich liess dann bei Zimmertemperatur einen Tag stehen, trug die Flüssigkeit in eiskaltes Wasser und stellte wieder einen Tag bei Seite. Nach dieser Zeit hatten sich hellgelbe Flocken abgeschieden, die ich auf dem Filter sammelte und aus verdünnter essigsaurer Lösung umkrystallisierte, aus welcher sich nach einigem Stehen sehr schöne gelbe, lange Nadeln abgeschieden hatten. Die Krystalle sind ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 153°

0,1268 gr gaben bei 763 mm und 18° 14,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,46 %	13,53 %

m-Nitro-o-amidoäthylbenzol[1]



Acetylnitro-o-aminoäthylbenzol wurde zur Abspaltung der Acetylgruppe mehrere Stunden unter freier Flamme am Rückflusskühler gekocht. Nach

[1]) cf. Konstitution.

dem Erkalten der Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und letzterer verdampft. Es hatte sich ein gelbbraunes Öl abgeschieden, welches in sehr wenig heissem Eisessig gelöst, in Eismischung gestellt und dann mit Eis gefällt wurde. Es schieden sich nach einigem Stehen gelblichrote Flocken und ein gelbbraunes Öl ab. Es wurde von den Flocken abfiltriert, die aus sehr verdünnter Essigsäure in undeutlichen gelbroten kleinen Krystallen erhalten wurden.

Schmelzpunkt 68^0.

0,1011 gr gaben bei 766 mm und 24^0 15,1 ccm N.

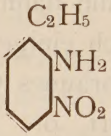
Berechnet:	Gefunden:
N = 16,86 %	16,89 %.

Konstitutionsbestimmung des Nitro-o-aminoäthylbenzols.

Nitro-o-aminoäthylbenzol behandelte ich mit Zinn und Salzsäure, um die Nitrogruppe in die Amidogruppe zu verwandeln. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade überliess ich das Gemisch 24 Stunden sich selbst, machte die salzsaure Lösung alkalisch und jagte das abgeschiedene Öl mit Wasserdämpfen über. Das Destillat schüttelte ich mit Äther, verdampfte denselben und fraktionierte das zurückbleibende Öl. Zwischen 244—248 destillierte ein hellgelbes geruchloses Öl. Nach wiederholtem Fraktionieren ging das meiste zwischen 247—249 über. Dieses ist der Siedepunkt des o-Äthylphenylendiamin.

Es war also der Beweis erbracht, dass beim Nitrieren des o-Aminoäthylbenzols die Nitrogruppe die o-Stellung zur Amidogruppe einnimmt.

Die Konstitutionsformel ist demnach



Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess.